



Office de la propriété
intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An Agency of
Industry Canada

REC'D PCT/PTO 25 APR 2003

10/532 3

AX

PCT / CA 03 / 01619
21 NOVEMBER 2003 21.11.03

REC'D 10 DEC 2003

WIPO

PCT

*Bureau canadien
des brevets*
Certification

*Canadian Patent
Office*
Certification

La présente atteste que les documents
ci-joints, dont la liste figure ci-dessous,
sont des copies authentiques des docu-
ments déposés au Bureau des brevets.

This is to certify that the documents
attached hereto and identified below are
true copies of the documents on file in
the Patent Office.

Mémoire descriptif et dessins, de la demande de brevet no: 2,409,524, tels que déposés, le 23 octobre 2002, par **HYDRO-QUÉBEC**, cessionnaire de Karim Zaghib, Patrick Charest, Abdelbast Guerfi et Kimio Kinoshita, ayant pour titre: "Particule Comportant un Noyau à Base de Graphite Recouvert d'au Moins une Couche Continue ou Discontinue, Leurs Procédés d'Obtention et Leurs Utilisations".

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Tracy Pauline
Agent certificateur/Certifying Officer

21 novembre 2003

Date

Canada

(CIPQ 68)
04-09-02

OPIC  CIPC

Best Available Copy

Abrégé

Procédé de préparation d'un mélange de particules,

- 5 - lesdites particules comportant un noyau constitué de préférence d'au moins un graphite et étant enrobées de façon continue ou discontinue par au moins un matériau sélectionné dans le groupe constitué par les graphites, les polymères-graphites (graphite-PVDF; graphite Téflon; graphite-caoutchouc), les céramiques, les métaux et les alliages notamment par les alliages de type métalliques,
- 10 - ledit procédé comportant au moins une étape de cobrayage de particules, de préférence de graphite naturel et/ou artificiel, ayant une taille (moyenne de particules) X par des particules ayant une taille (moyenne) Y et qui sont sélectionnées dans le groupe constitué par les particules de graphite, de céramiques, de métaux et d'alliages notamment d'alliages de type
- 15 métallique, et
- lesdites particules de taille X et celles de taille Y vérifiant la relation $Y/X < 1$.

**PARTICULE COMPORTANT UN NOYAU À BASE DE
GRAPHITE RECOUVERT D'AU MOINS UNE COUCHE
CONTINUE OU DISCONTINUE, LEURS PROCÉDÉS
D'OBTENTION ET LEURS UTILISATIONS**

5

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention est relative à de nouvelles particules comportant un noyau de
préférence constitué d'un graphite et recouvert d'au moins une couche d'un matériau
10 qui est de préférence une céramique, un graphite et/ou un alliage.

La présente invention est également relative à des procédés permettant la préparation
de ces particules sous forme d'un mélange, par cobroyage de particules destinées à
constituer le noyau des particules par des particules destinées à constituer l'enrobage
15 et qui possèdent une taille supérieure à celle des particules à l'origine du noyau des
particules résultant du cobroyage.

La présente invention est également relative aux utilisations de ce nouveau type de
particules notamment comme matériau constitutif d'électrodes pour générateurs
20 électrochimiques.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE

Le brevet japonais portant le numéro P2000-51121 décrit une batterie secondaire à
25 base de lithium composée d'une cathode dans le composant principal est du carbone et

une anode dans le composant principal est un oxyde métallique de transition contenant du lithium et un électrolyte. Le matériau de cathode composant la cathode précédemment mentionnée contient une surface modifiée par du carbone couvert par une structure spinelle à base d'oxyde de lithium titanium. Ce matériau cathodique est
5 obtenu en mélangeant un hydroxyde de lithium et un oxyde de titanium avec du carbone dans une solution colloïdale. Après séchage et solidification, le mélange est traité à une température comprise en 400 ° et 1 000 ° C dans une atmosphère non oxydante.

10 **Brève description des Figures**

Figure 1: cette figure illustre de façon schématique 3 modes distincts de mise en œuvre d'un procédé selon la présente invention qui permettent l'enrobage d'une particule de graphite par différents matériaux et par la méthode de mécanofusion.

15

La méthode A schématise l'enrobage par des particules de graphite de petite taille (B) sur un graphite de grande taille (A) et de forme prismatique.

La méthode B schématise l'enrobage d'un même graphite par de la céramique de
20 différentes formes.

La méthode C schématise l'enrobage d'un même graphite par des particules métalliques.

Figure 2: cette figure représente, de façon schématique, le principe d'enrobage du graphite par différents types de matériaux: graphite, céramique et métal.

- 5 **Figure 3:** cette figure représente, de façon schématique, l'enrobage du graphite par une multicouche de matériaux tels un métal, une céramique ou un graphite ainsi que l'enrobage par des couches constituées de mélanges de ces matériaux.

- Figures 4 et 5:** ces figures sont des photos réalisées au MEB et montrant l'enrobage
10 d'un graphite de taille de 20 micromètres, par un graphite de taille comprise respectivement entre 3 et 5 micromètres en utilisant la méthode de mécanofusion.

Description de modes préférentiels de l'invention

- 15 Un co-broyage du graphite par le graphite est obtenu par mélange d'un graphite de taille de particule de 20µm avec un autre graphite ayant une taille de particules qui varie entre 2 à 7µm. Ce cobrayage est obtenu par un mélange à sec ou par voie solvant en utilisant un ball mill à haute énergie "HEBM", par mécanofusion ou par «hybridization». La particule de graphite naturel ou artificiel, de forme prismatique à
20 l'origine, passe par une nouvelle forme ellipsoïdale. Le mélange de $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_3$ avec du graphite de taille de particule de 20µm. Ce mélange est obtenu par HEBM dans un milieu sec ou liquide ou par mécanofusion. La densité de compaction (tap density) du mélange et la particule finale se transforme en forme ellipsoïdale. Le mélange du

cobroyé à trois éléments est formé par du graphite naturel de 20µm avec une poudre métallique de type Sn et avec une céramique de type $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_3$. Le mélange graphite-métal est cobroyé par HEBM (sec ou dans un solvant) ou par mécanofusion ou par hybridization, la particule se transforme en forme ellipsoïdale.

5

On constate ainsi une augmentation de la tap densité de l'électrode (généralement exprimée en grammes par cm^3), la cinétique et l'intercalation du lithium dans le graphite.

10 EXEMPLES

Les exemples suivants sont donnés à titre purement illustratif et ne sauraient être interprétés comme constituant une quelconque limitation de l'invention.

15 Méthode A : Cobroyage du graphite par le graphite

La particule cœur de graphite naturel à une taille moyenne de 20µm et une forme prismatique. Ce graphite est mélangé avec du graphite de taille de particule qui varie entre 2 et 7µm. Les particules du graphite de petite taille servent à l'enrobage des
20 particules du graphite de 20µm. Le cobroyage est obtenu par HEBM ou par mécanofusion (de type Hosokawa).

Méthode B : Cobrayage du graphite par la céramique.

Le cobroyage est effectué par un mélange de graphite naturel de taille de $20\mu\text{m}$ et de forme prismatique avec 10% de $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ de taille de particule inférieure à $1\mu\text{m}$ (sub-micron). Le graphite naturel est enrobé par les particules de céramique, ce qui rend sa forme ellipsoïdale. Ce cobroyage est obtenu par HEBM ou par mécanofusion (de type
5 Hosokawa).

Les propriétés électroniques de la céramique n'affectent pas la transformation de la particule prismatique vers la forme ellipsoïdale du cobroyé. Le potentiel d'intercalation du lithium dans la céramique, qui enveloppe le graphite, est superposé
10 au potentiel de l'intercalation du lithium dans le graphite.

Méthode C : Cobroyage du graphite par un métal

Cette méthode utilise du graphite naturel de $20\mu\text{m}$ de forme prismatique mélangé avec
15 20% d'une poudre nanométrique d'étain (Sn). Ce mélange est broyé par mécanofusion de type Hosokawa. Ainsi la forme prismatique du graphite est changée à une forme ellipsoïdale. L'insertion du lithium dans le métal Sn induit un alliage (Li_xSn_y) ayant un potentiel plus élevé par rapport à celui de l'intercalation du lithium dans le graphite. La formation de l'alliage métallique donne lieu à un supplément de
20 capacité massique (mAh/g) et volumique (mAh/l) à l'électrode. Ainsi la densité d'énergie massique (Wh/kg) et volumique (Wh/l) de la batterie est augmentée.

Exemple :

Un graphite naturel brésilien ayant une taille de particule de 350 μ m (souche) est réduit à 20 μ m par Jet-milling (graphite-A). Le graphite B a une taille de particule variant de 2 à 10 μ m, obtenu par jet milling du graphite souche. La densité de compaction des graphites A et B est environ 0.35g/cc.

Un mélange de 80% du graphite A et 20% du graphite B est introduit dans la mecanofusion de type Hosokawa modèle AMS-Lab pendant 30 minutes. Le produit obtenu à une densité de compaction de 0,75g/cc et une forme ellipsoïdale.

Il apparaît donc, dans le cas de l'intercalation dans graphite naturel ou artificiel, que la cinétique du lithium est limitée par la forme prismatique des particules de ces matériaux (1). Dans ces matériaux, la fraction des plans basals f_b est dominante par rapport à la fraction edge f_e . Leur densité de compaction est faible (0,2-0,3g/cc) à cause de la forme de prismatique de leurs particules. Ainsi, la cinétique et la diffusion du lithium dans le graphite ont été augmentées par transformation de la forme prismatique en une forme ellipsoïde. Cette forme ellipsoïdale réduit la fraction f_b qui apparaît représenter la barrière limitante à l'intercalation du lithium dans les graphites.

20

Cette forme ellipsoïdale avantageuse a ainsi été obtenue à titre illustratif par les trois méthodes ci-avant décrites, et qui plus est, avec un minimum de matériaux de départ.

Bien que la présente invention ait été décrite à l'aide de mises en œuvre spécifiques, il est entendu que plusieurs variations et modifications peuvent se greffer aux dites mises en œuvre, et la présente invention vise à couvrir de telles modifications, usages ou adaptations de la présente invention suivant en général, les principes de l'invention et incluant toute variation de la présente description qui deviendra connue ou conventionnelle dans le champ d'activité dans lequel se retrouve la présente invention, et qui peut s'appliquer aux éléments essentiels mentionnés ci-haut, en accord avec la portée des revendications suivantes.

Revendications**1. Procédé de préparation d'un mélange de particules,**

- lesdites particules comportant un noyau constitué de préférence d'au moins un graphite et étant enrobées de façon continue ou discontinue par au moins un matériau sélectionné dans le groupe constitué par les graphites, les polymères-graphites (graphite-PVDF; graphite Téflon; graphite-caoutchouc), les céramiques, les métaux et les alliages notamment par les alliages de type métalliques,

- ledit procédé comportant au moins une étape de cobrayage de particules, de préférence de graphite naturel et/ou artificiel, ayant une taille (moyenne de particules) X par des particules ayant une taille (moyenne) Y et qui sont sélectionnées dans le groupe constitué par les particules de graphite, de céramiques, de métaux et d'alliages notamment d'alliages de type métallique, et

- lesdites particules de taille X et celles de taille Y vérifiant la relation $Y/X < 1$.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les particules de taille X et/ou celles de taille Y ont une forme cylindrique, prismatique et/ou de palette.**3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le rapport Y/X varie entre 0,17 et 0,6, de préférence ledit rapport varie entre 0,25 et 0,35.**

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le
cobroyage est réalisé mécaniquement, de préférence par HEBM, par jet air-
miling, par mécanofusion de type Hosoka, par hybridization (de type NAR-
5 Japon) et/ou par mise en œuvre d'une combinaison de ces techniques.

5. Procédé selon la revendication 4 réalisé par mécanofusion à une vitesse de
rotation de l'installation comprise entre 2.000 et 3.000 tours/minute,
préférentiellement ladite vitesse de rotation est comprise entre 2.300 et 2.700
10 tours/minutes.

6. Procédé selon la revendication 5 mis en œuvre pour une durée comprise entre
10 et 210 minutes, plus préférentiellement encore pour une durée qui est
comprise entre 15 et 60 minutes.

15

7. Procédé selon l'une quelconque des revendication 1 à 6, dans lequel les
particules du mélange obtenue ont une forme ellipsoïdale.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel la
densité de compaction du mélange de particules obtenu est au moins 2 fois
supérieure à celle des particules de taille X utilisées au démarrage dudit
20 procédé.

9. Procédé selon la revendication 6, dans lequel la densité de compaction du produit final est $> 0,9\text{g/cc}$, de préférence la densité de compaction est $\geq 1\text{g/cc}$.
- 5 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel la surface spécifique (BET) des particules de taille X varie entre 1 et $50\text{ m}^2/\text{g}$, de préférence la surface spécifique est comprise entre 2 et $10\text{ m}^2/\text{g}$.
- 10 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel, la surface spécifique (BET) du graphite Y varie entre 5 et $800\text{ m}^2/\text{g}$, de préférence ladite surface spécifique varie entre 10 et $500\text{ m}^2/\text{g}$.
- 15 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel les particules de taille moyenne Y sont des particules de céramique ci-après désignées particules de taille Y_c .
13. Procédé selon la revendication 11, dans lequel le rapport Y_c/X est inférieur à 1, de préférence ledit rapport est compris entre 0,0008 et 0,007.
- 20 14. Procédé selon l'une des revendications 12 à 13, dans lequel la céramique est électriquement conductrice, de préférence choisie dans le groupe constitué par les nitrures, notamment TiN et GaN .

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 13, dans lequel la céramique est électroniquement non-conductrice et est, de préférence, choisie dans le groupe constitué par Al_2O_3 et BaTiO_3 .
- 5 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 13, dans lequel la céramique est électroniquement semi-conductrice et est, de préférence, choisie dans le groupe constitué par SiC et BaTiO_3 .
- 10 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 16, dans lequel les particules de la céramique ont une taille moyenne Y_c telle que $10\text{nm} < Y_c < 1\mu\text{m}$, de préférence tel que $50\text{nm} < Y_c < 150\text{nm}$.
- 15 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel les particules de taille moyenne Y sont des particules d'un alliage (ci-après appelées particules de taille Y_a) constituées au moins en partie de Al , Sn , Ag , Si ou d'un mélange de ces derniers.
- 20 19. Procédé selon la revendication 18 dans lequel, le rapport Y_a/X est tel que $0,005 > Y_a/X > 0,2$, de préférence ledit rapport vérifie la relation $0,007 > Y_a/X > 0,0008$.
- 20 20. Mélange de particules enrobées susceptibles d'être obtenues par l'un des procédés selon l'une quelconque des revendications 1 à 19.

- 5 21. Particule comportant un noyau au moins partiellement constitué de graphite, ladite particule étant enrobée de façon continue ou discontinue par au moins une couche d'un matériau sélectionné dans le groupe constitué par les graphites, les céramiques, les métaux et les alliages (notamment les alliages de type métallique) ainsi que les mélanges de ces derniers.
- 10 22. Particule selon la revendication 20 ou 21, constituée d'un noyau de graphite d'une pureté supérieure à 95 %.
- 15 23. Particule selon la revendication 22, dans laquelle les impuretés présentes dans le noyau n'interfèrent pas avec les propriétés électroniques de ladite particule.
- 20 24. Particule selon la revendication 22, dans laquelle l'enrobage du noyau neutralise les interférences électroniques générées par les impuretés présentes dans le noyau de graphite.
25. Particule selon l'une quelconque des revendication 21 à 24, dans laquelle le noyau a une taille comprise entre 7 et 100 micromètres, de préférence la taille du noyau est comprise entre 10 et 30 micromètres.

26. Particule selon l'une quelconque des 21 à 25, dans laquelle l'enrobage du noyau est en graphite et d'une épaisseur moyenne comprise entre 1 et 5 micromètres.
- 5 27. Particule selon la revendication 26, dans laquelle l'enrobage du noyau est constitué par une céramique d'une épaisseur moyenne comprise entre 50 et 150 nanomètres.
- 10 28. Particule selon l'une quelconque des revendications 21 à 24, dans laquelle le noyau est recouvert de deux couches successives continues et/ou discontinues, chacune des couches ayant de préférence des épaisseurs respectives E_1 et E_2 comprises entre 50 nanomètres et 5 micromètres.
- 15 29. Particule selon la revendication 28, dans laquelle chacune des 2 couches est constituée d'un matériau différent.
- 20 30. Particule selon l'une quelconque des revendication 21 à 24, dans laquelle le noyau est recouvert de trois couches, chacune des 3 couches ayant respectivement une épaisseur E_1 , E_2 , E_3 comprise de préférence entre 50 nanomètres et 5 micromètres et les épaisseurs des trois couches étant telles que leur somme est de préférence inférieure à 10 micromètres.

31. Particules selon la revendication 31, dans laquelle chacune des 3 couches est constituée d'un matériau différent.
- 5 32. Particule selon la revendication 22 ou 23, constitué d'un cœur de graphite recouvert au niveau de sa surface externe pour au moins 80 % par ledit enrobage.
- 10 33. Mélange de particules telle qu'obtenues par mise en œuvre d'un des procédé défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 19 ou telle que définie dans l'une des revendications 20 à 28 et ayant une conductivité électronique variant entre 10^{-22} et $10^3 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.
- 15 34. Mélange de particules selon la revendication 33, dans lequel le noyau est constitué de graphite, l'enrobage est de type métallique et la conductivité électronique est supérieur à $300 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.
- 20 35. Mélange de particules selon la revendication 34, l'enrobage est constitué d'aluminium et la conductivité électronique est supérieure à $350 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, de préférence supérieure à environ $377 \times 10^3 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.
36. Utilisation des particules selon la revendication 29 comme matériau isolant ou conducteur pour électrode de générateur électrique.

37. Utilisation de particules selon la revendication 36, enrobées de CeO_2 , Li_3PO_4 , de graphite-Ag et/ou de MgO-graphite dans les piles à combustible.

38. Utilisation de particules selon la revendication 36, enrobées de polymères-graphites dans des revêtements, de préférence dans les peintures.

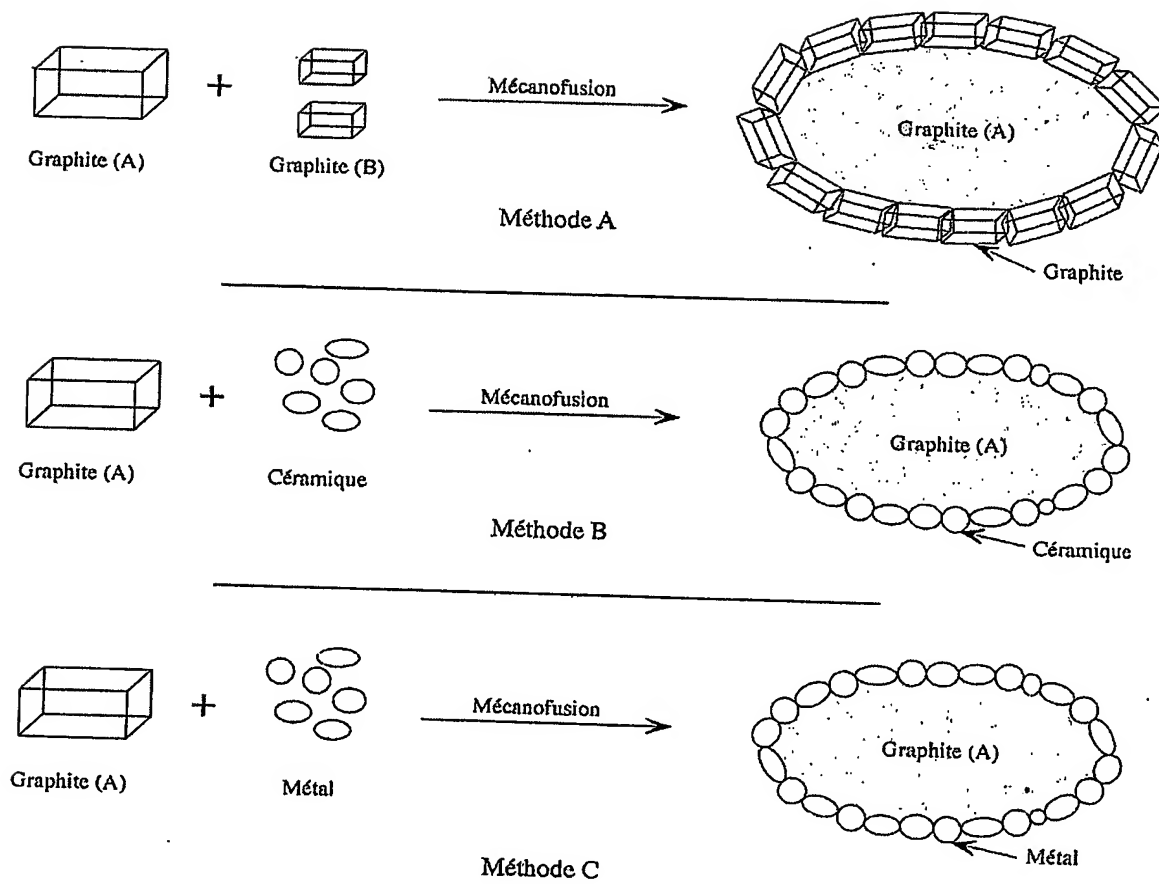


Fig 1

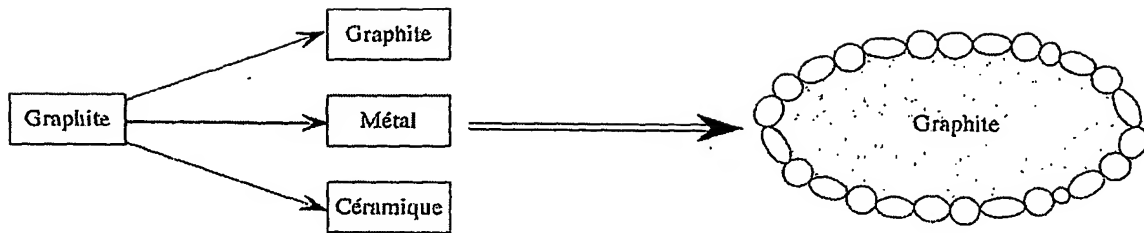


Fig 2

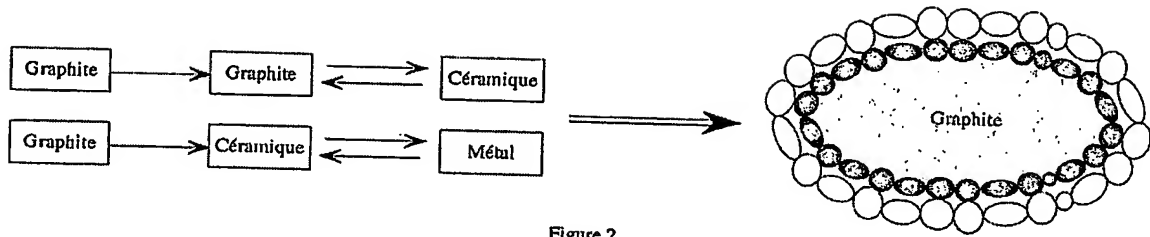


Figure 2

Fig 3

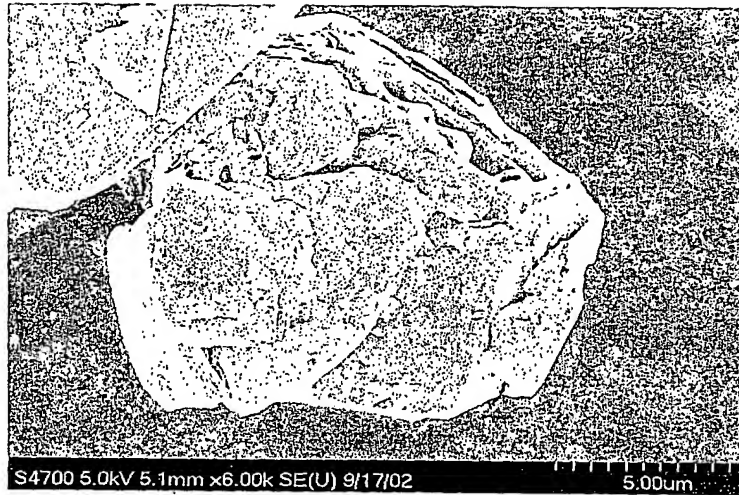


Fig 4

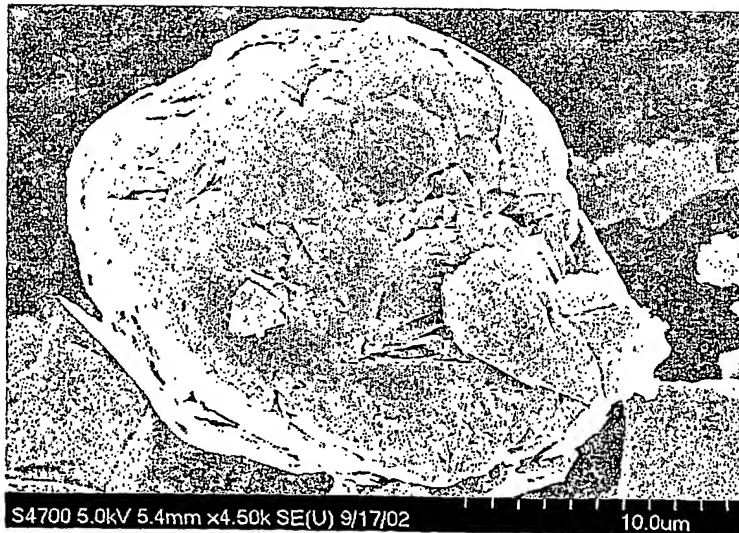


Fig 5

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.